

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-188694

(43) 公開日 平成8年(1996)7月23日

(51) Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 L 27/06	L F S			
C 0 8 F 2/22	M B L			
214/06	M K B			
220/18	M M A			
C 0 9 D 5/02	P P U			

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 12 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平7-2422

(22) 出願日 平成7年(1995)1月11日

(71) 出願人 000002174

積水化学工業株式会社

大阪府大阪市北区西天満2丁目4番4号

(72) 発明者 落谷 幸雄

山口県新南陽市開成町4560 積水化学工業株式会社内

(72) 発明者 吉富 英明

山口県新南陽市開成町4560 積水化学工業株式会社内

(72) 発明者 今村 雅之

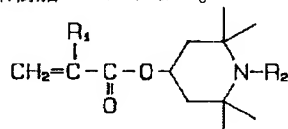
山口県新南陽市開成町4560 積水化学工業株式会社内

(54) 【発明の名称】 塩化ビニル系樹脂エマルジョン

(57) 【要約】

【目的】 無機系建築用壁材等に対する高い密着性と優れた耐エフロッセンス性、耐水性、耐候性等とを兼備し、主として無機系建築用壁材等に好適に用いられる水性塗料用の塩化ビニル系樹脂エマルジョンを提供することを目的とする。

【構成】 塩化ビニル30～80重量%、(メタ)アクリル酸アルキルエステル10～60重量%、及び、カルボキシル基、ヒドロキシル基及びグリシジル基からなる群より選ばれる1種もしくは2種以上の官能基を有する重合性単量体1～20重量%を含有する重合性単量体混合物と、該重合性単量体混合物と共重合可能な下記一般式(1)で示されるヒンダードアミン系化合物0.01～5重量%とが乳化共重合されていることを特徴とする塩化ビニル系樹脂エマルジョン。



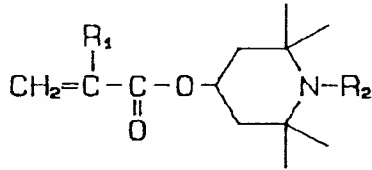
式(1)

(式中、R₁ 及び R₂ は水素原子又はメチル基を表す)

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 塩化ビニル 30～80 重量%、(メタ)アクリル酸アルキルエステル 10～60 重量%、及び、カルボキシシル基、ヒドロキシシル基及びグリシジル基からなる群より選ばれる 1 種もしくは 2 種以上の官能基を有する重合性単量体 1～20 重量%を含有する重合性単量体混合物と、該重合性単量体混合物と共重合可能な下記一般式 (1) で示されるヒンダードアミン系化合物 0.01～5 重量%とが乳化共重合されていることを特徴とする塩化ビニル系樹脂エマルジョン。

【化 1】



式 (1)

(式中、R₁、及び R₂ は水素原子又はメチル基を表す)

【請求項 2】 塩化ビニル 30～80 重量%、(メタ)アクリル酸アルキルエステル 10～60 重量%、カルボキシシル基、ヒドロキシシル基及びグリシジル基からなる群より選ばれる 1 種もしくは 2 種以上の官能基を有する重合性単量体 1～20 重量%、及び、アルコキシシリル基を有する重合性単量体 0.1～10 重量%を含有する重合性単量体混合物と、該重合性単量体混合物と共重合可能な請求項 1 記載のヒンダードアミン系化合物 0.01～5 重量%とが乳化共重合されていることを特徴とする塩化ビニル系樹脂エマルジョン。

【請求項 3】 塩化ビニル 30～80 重量%、(メタ)アクリル酸アルキルエステル 10～60 重量%、カルボキシシル基、ヒドロキシシル基及びグリシジル基からなる群より選ばれる 1 種もしくは 2 種以上の官能基を有する重合性単量体 1～20 重量%、及び、アルコキシシリル基を有する重合性単量体 0.1～10 重量%を含有する重合性単量体混合物と、該重合性単量体混合物と共重合可能な反応性界面活性剤 0.01～10 重量%及び該重合性単量体混合物と共重合可能な請求項 1 記載のヒンダードアミン系化合物 0.01～5 重量%とが乳化共重合されていることを特徴とする塩化ビニル系樹脂エマルジョン。

【請求項 4】 塩化ビニル 30～80 重量%及び(メタ)アクリル酸アルキルエステル 20～70 重量%を含有する重合性単量体混合物と、該重合性単量体混合物と共重合可能な請求項 1 記載のヒンダードアミン系化合物 0.01～5 重量%とが乳化共重合されていることを特徴とする塩化ビニル系樹脂エマルジョン。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明はセメント、コンクリー

ト、モルタル等を原料とする無機系建築用壁材等に対する保護塗料用、シーラー用等として好適な塩化ビニル系樹脂エマルジョンに関する。

【0002】

【従来の技術】 従来、無機系建築用壁材等に対する保護塗料用、シーラー用等として、耐エフロレッセンス性、耐水性、機械的強度等に優れる塩化ビニル系樹脂をメチルエチルケトン、酢酸エチル、トルエン等の有機溶剤に溶解した溶剤型塗料が広く用いられているが、上記有機溶剤を溶媒とする溶剤型塗料は、作業雰囲気中に溶剤が揮散するので、作業者は防毒マスクを着用して作業することにより、又、防爆設備機器を用いることにより安全衛生を確保してきた。

【0003】 これに対し、合成樹脂エマルジョンを主成分とする水性塗料は、上記のような安全衛生上の対策を特に必要とせず、取扱いも容易なことから種々検討されており、例えば、酢酸ビニル樹脂、酢酸ビニル-エチレン共重合樹脂、アクリル酸エステル樹脂等の合成樹脂エマルジョンが水系塗料の主成分として一般的に用いられている。しかし、上記合成樹脂エマルジョンは、いずれも耐エフロレッセンス性、耐水性、耐候性等が乏しく、無機系建築用壁材等に対する密着性も不充分であるという問題点がある。

【0004】 又、耐エフロレッセンス性、耐水性等に優れる塩化ビニル系樹脂エマルジョンを主成分とする水性塗料も検討されているが、塩化ビニル系樹脂エマルジョンは、一般的にガラス転移温度が高いので、造膜性や柔軟性が乏しく、無機系建築用壁材等に対する密着性も劣るという問題点がある。

【0005】 上記問題点に対応するため種々の試みが成されており、例えば、特公昭 51-35434 号公報では、塩化ビニル系樹脂と酢酸ビニル系樹脂やアクリル酸エステル系樹脂のそれぞれの欠点を補うため、塩化ビニル系モノマーとアクリル酸エステル系モノマー及び酢酸ビニル系モノマーとを乳化共重合させることを特徴とする合成樹脂エマルジョンの製造方法が提案されている。

【0006】 しかし、上記提案により得られる合成樹脂エマルジョンも優れた耐エフロレッセンス性、耐水性、耐候性等と無機系建築用壁材等に対する高い密着性を兼備するものではなく、前記問題点は依然として未解決であるのが実態である。

【0007】

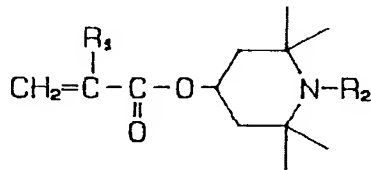
【発明が解決しようとする課題】 本発明は、上記従来の問題点を解決するため、無機系建築用壁材等に対する高い密着性と優れた耐エフロレッセンス性、耐水性、耐候性等とを兼備し、主として無機系建築用壁材等に好適に用いられる水性塗料用の塩化ビニル系樹脂エマルジョンを提供することを目的とする。

【0008】

【課題を解決するための手段】 請求項 1 記載の発明 (以

下、「第1発明」と記す)による塩化ビニル系樹脂エマルジョンは、塩化ビニル30～80重量%、(メタ)アクリル酸アルキルエステル10～60重量%、及び、カルボキシル基、ヒドロキシル基及びグリシジル基からなる群より選ばれる1種もしくは2種以上の官能基を有する重合性単量体1～20重量%を含有する重合性単量体混合物と、該重合性単量体混合物と共重合可能な下記一般式(1)で示されるヒンダードアミン系化合物0.01～5重量%とが乳化共重合されていることを特徴とし、そのことにより上記目的が達成される。尚、ここで言う「(メタ)アクリル」とは「アクリル」又は「メタクリル」を意味する。

【化2】



式(1)

(式中、R₁及びR₂は水素原子又はメチル基を表す)

【0009】請求項2記載の発明(以下、「第2発明」と記す)による塩化ビニル系樹脂エマルジョンは、塩化ビニル30～80重量%、(メタ)アクリル酸アルキルエステル10～60重量%、カルボキシル基、ヒドロキシル基及びグリシジル基からなる群より選ばれる1種もしくは2種以上の官能基を有する重合性単量体1～20重量%、及び、アルコキシシリル基を有する重合性単量体0.1～10重量%を含有する重合性単量体混合物と、該重合性単量体混合物と共重合可能な請求項1記載のヒンダードアミン系化合物0.01～5重量%とが乳化共重合されていることを特徴とし、そのことにより上記目的が達成される。

【0010】請求項3記載の発明(以下、「第3発明」と記す)による塩化ビニル系樹脂エマルジョンは、塩化ビニル30～80重量%、(メタ)アクリル酸アルキルエステル10～60重量%、カルボキシル基、ヒドロキシル基及びグリシジル基からなる群より選ばれる1種もしくは2種以上の官能基を有する重合性単量体1～20重量%、及び、アルコキシシリル基を有する重合性単量体0.1～10重量%を含有する重合性単量体混合物と、該重合性単量体混合物と共重合可能な反応性界面活性剤0.01～10重量%及び該重合性単量体混合物と共重合可能な請求項1記載のヒンダードアミン系化合物0.01～5重量%とが乳化共重合されていることを特徴とし、そのことにより上記目的が達成される。

【0011】請求項4記載の発明(以下、「第4発明」と記す)による塩化ビニル系樹脂エマルジョンは、塩化ビニル30～80重量%及び(メタ)アクリル酸アルキルエステル20～70重量%を含有する重合性単量体混

合物と、該重合性単量体混合物と共重合可能な請求項1記載のヒンダードアミン系化合物0.01～5重量%とが乳化共重合されていることを特徴とし、そのことにより上記目的が達成される。

【0012】第1発明～第4発明による塩化ビニル系樹脂エマルジョンに用いられる重合性単量体混合物においては、塩化ビニルが30～80重量%含有されていることが必要である。

【0013】上記重合性単量体混合物中における塩化ビニルの含有量が30重量%未満であると、得られる塩化ビニル系樹脂エマルジョンの耐エフロッセンス性、耐水性、機械的強度等の諸特性が不十分となり、逆に80重量%を超えると、得られる塩化ビニル系樹脂エマルジョンの造膜性が低下して緻密な塗膜を得られないと共に、塗膜の柔軟性が低下して硬く脆くなり過ぎる。

【0014】又、第1発明～第3発明による塩化ビニル系樹脂エマルジョンに用いられる重合性単量体混合物においては、(メタ)アクリル酸アルキルエステルが10～60重量%含有されていることが必要であり、また第4発明による塩化ビニル系樹脂エマルジョンに用いられる重合性単量体混合物においては、(メタ)アクリル酸アルキルエステルが20～70重量%含有されていることが必要である。

【0015】上記(メタ)アクリル酸アルキルエステルの種類としては、特に限定されるものではないが、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、n-プロピル(メタ)アクリレート、n-ブチル(メタ)アクリレート、iso-ブチル(メタ)アクリレート、n-ヘキシル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、n-オクチル(メタ)アクリレート、iso-オクチル(メタ)アクリレート、n-デシル(メタ)アクリレート、n-ドデシル(メタ)アクリレート、ラウリル(メタ)アクリレート、テトラヒドロフルフリル(メタ)アクリレート等の単官能(メタ)アクリレート、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ジエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、1,6-ヘキサジオールジ(メタ)アクリレート等の2官能(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ペンタエリストールトリ(メタ)アクリレート等の3官能(メタ)アクリレート及びペンタエリストールテトラ(メタ)アクリレート、ジペンタエリストールヘキサ(メタ)アクリレート等の多官能(メタ)アクリレート等が挙げられ、これらの1種もしくは2種以上が好適に用いられる。

【0016】第1発明～第3発明による塩化ビニル系樹脂エマルジョンに用いられる重合性単量体混合物中における上記(メタ)アクリル酸アルキルエステルの含有量が10重量%未満であると、得られる塩化ビニル系樹脂

10

20

30

40

50

エマルジョンの造膜性が著しく低下し、逆に 60 重量%を超えると、得られる塩化ビニル系樹脂エマルジョンの耐エフロッセンス性、耐水性、機械的強度等の諸特性が不十分となる。又、第 4 発明による塩化ビニル系樹脂エマルジョンに用いられる重合性単量体混合物における上記(メタ)アクリル酸アルキルエステルの含有量が 20 重量%未満であると、得られる塩化ビニル系樹脂エマルジョンの造膜性が著しく低下し、逆に 70 重量%を超えると、得られる塩化ビニル系樹脂エマルジョンの耐エフロッセンス性、耐水性、機械的強度等の諸特性が不十分となる。

【0017】さらに、第 1 発明～第 3 発明による塩化ビニル系樹脂エマルジョンに用いられる重合性単量体混合物においては、カルボキシル基、ヒドロキシル基及びグリシジル基からなる群より選ばれる 1 種もしくは 2 種以上の官能基を有する重合性単量体(以下、「重合性単量体(1)」)と記す)が 1～20 重量%含有されていることが必要である。

【0018】上記重合性単量体(1)の種類としては、特に限定されるものではないが、(メタ)アクリル酸、イタコン酸、マレイン酸、フマル酸、シトラコン酸、クロトン酸、2-アクリロイルオキシエチル琥珀酸、2-アクリロイルオキシエチルフタル酸、2-アクリロイルオキシエチルヘキサヒドロフタル酸等のカルボキシル基を有する重合性単量体、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、グリセロールモノ(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピル(メタ)アクリレート、2-アクリロイルオキシエチル-2-ヒドロキシエチルフタレート、3-アクリロイルオキシグリセリン(メタ)アクリレート、及び、(ポリ)エチレングリコール-ジグリシジルエーテル、(ポリ)プロピレングリコール-ジグリシジルエーテル等のグリシジル基含有化合物の

(メタ)アクリル酸付加物等のヒドロキシル基を有する重合性単量体、アリルグリシジルエーテル、グリシジル(メタ)アクリレート等のグリシジル基を有する重合性単量体等が挙げられ、これらの 1 種もしくは 2 種以上が好適に用いられる。

【0019】第 1 発明～第 3 発明による塩化ビニル系樹脂エマルジョンに用いられる重合性単量体混合物における上記重合性単量体(1)の含有量が 1 重量%未満であると、得られる塩化ビニル系樹脂エマルジョンの無機系建築用壁材等に対する密着性が乏しくなり、逆に 20 重量%を超えると、得られる塩化ビニル系樹脂エマルジョンの耐エフロッセンス性、耐水性、機械的強度等の諸特性が不十分となる。

【0020】さらに又、第 2 発明及び第 3 発明による塩化ビニル系樹脂エマルジョンに用いられる重合性単量体混合物においては、アルコキシシリル基を有する重合性

単量体(以下、「重合性単量体(II)」)と記す)が 0.1～10 重量%含有されていることが必要である。

【0021】上記重合性単量体(II)の種類としては、特に限定されるものではないが、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、γ-アクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン、γ-メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン、5-トリメトキシシリルヘキセン、p-トリメトキシシリルスチレン、及び、有するアルコキシシリル基が加水分解等により結果的にシラノール基に変換され得る化合物等のアルコキシシリル基を有する重合性単量体等が挙げられ、これらの 1 種もしくは 2 種以上が好適に用いられる。

【0022】第 2 発明及び第 3 発明による塩化ビニル系樹脂エマルジョンに用いられる重合性単量体混合物における上記重合性単量体(II)の含有量が 0.1 重量%未満であると、得られる塩化ビニル系樹脂エマルジョンの無機系建築用壁材等に対する密着性が乏しくなり、逆に 10 重量%を超えると、得られる塩化ビニル系樹脂エマルジョンの耐エフロッセンス性、耐水性、機械的強度等の諸特性が不十分となると共に、塗膜の撥水性が強くなり過ぎて水性塗料の上塗り適合性が低下する。

【0023】第 1 発明～第 4 発明による塩化ビニル系樹脂エマルジョンにおいては、所定の成分が所定量含有されている上述したそれぞれの重合性単量体混合物と、該重合性単量体混合物と共重合可能な前記一般式(1)で示されるヒンダードアミン系化合物 0.01～5 重量%とが乳化共重合されていることが必要である。

【0024】上記ヒンダードアミン系化合物の種類としては、特に限定されるものではないが、前記一般式

(1)に示されるように分子中にラジカル重合性の炭素-炭素二重結合を有する各種ヒンダードアミン系光安定剤等が挙げられ、これらの 1 種もしくは 2 種以上が好適に用いられる。

【0025】第 1 発明～第 4 発明による塩化ビニル系樹脂エマルジョンにおける上記ヒンダードアミン系化合物の共重合割合が 0.01 重量%未満であると、得られる塩化ビニル系樹脂エマルジョンの耐候性が不十分となり、逆に 5 重量%を超えると、過剰量となり、もはや耐候性は向上しないにもかかわらずコスト高となる。

【0026】又、第 3 発明による塩化ビニル系樹脂エマルジョンにおいては、所定の成分が所定量含有されている前記重合性単量体混合物及び所定量の上記ヒンダードアミン系化合物と共に、該重合性単量体混合物と共重合可能な反応性界面活性剤 0.01～10 重量%が乳化共重合されていることが必要である。

【0027】上記反応性界面活性剤の種類としては、特に限定されるものではないが、下記一般式(2)～

(8)で示される化合物等が挙げられ、これらの 1 種もしくは 2 種以上が好適に用いられる。

【化 3】

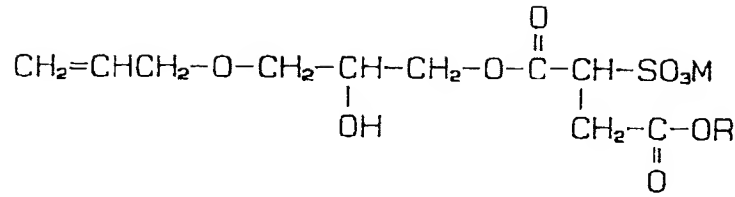
10

20

30

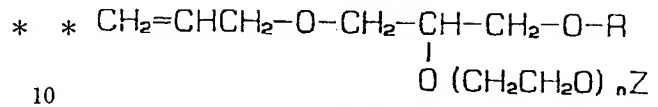
40

50



式 (2)

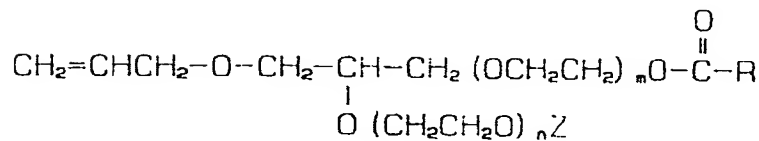
【化 4】



10

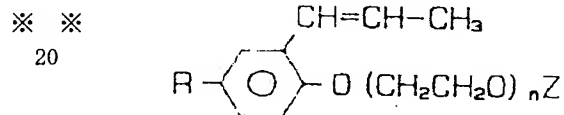
式 (3)

【化 5】



式 (4)

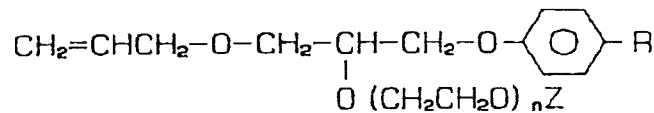
【化 6】



20

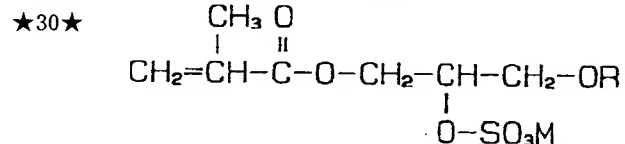
式 (5)

【化 7】



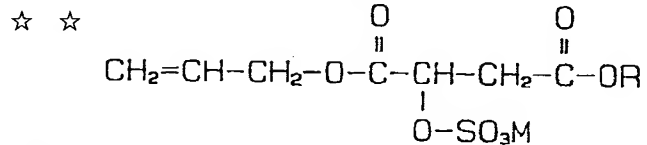
式 (6)

【化 8】



式 (7)

【化 9】



40

式 (8)

【上式 (2) ~ (8) 中、Rは炭素数 9 ~ 18 のアルキル基を表し、Mはナトリウム原子又はアンモニウム基を表し、Zは水素原子又はアンモニウムスルホン酸基を表す】

【0028】第3発明による塩化ビニル系樹脂エマルジョンにおける上記反応性界面活性剤の共重合割合が 0.01 重量%未満であると、得られる塩化ビニル系樹脂エマルジョンの造膜性や無機系建築用壁材等に対する密着性が充分向上せず、逆に 10 重量%を超えると、得られ

る塩化ビニル系樹脂エマルジョンの耐エフロッセンス性、耐水性、機械的強度等の諸特性が低下する。

【0029】第1発明~第4発明による塩化ビニル系樹脂エマルジョンの重合方法は、特別なものではなく、従来公知の方法で行えば良い。

【0030】上記重合方法を具体的に述べると、例えば、攪拌装置、還流冷却管、滴下漏斗、温度計等を備えた反応容器内に投入された水、もしくは水と必要に応じ用いられる通常の界面活性剤、連鎖移動剤、保護コロイ

ド、緩衝剤等との混合水溶液中に、所定の成分を所定量含有する前記重合性単量体混合物と所定量の前記ヒンダードアミン系化合物、及び、第3発明の場合は所定量の前記反応性界面活性剤を仕込み、重合触媒を添加して、常法により乳化重合を行うことにより所望の塩化ビニル系樹脂エマルジョンを得ることが出来る。

【0031】上記重合方法において、重合性単量体混合物、ヒンダードアミン系化合物及び反応性界面活性剤の仕込みは、一括で行っても良いし、逐次もしくは連続的に行っても良い。

【0032】上記通常の界面活性剤の種類としては、特に限定されるものではないが、ジアルキルスルホ琥珀酸塩、アルキルスルホン酸塩、アルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキルナフタレンスルホン酸塩、ポリオキシエチレンアルキルスルホフェニルエーテル等のスルホン酸塩類、アルキル硫酸エステル塩、ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸エステル塩等の硫酸エステル塩、アルキルリン酸エステル塩、ポリオキシエチレンアルキルエーテルリン酸エステル塩等のリン酸エステル塩等のアニオン性界面活性剤や、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンポリスチリルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレングリコール等のエーテル系界面活性剤、グリセリン脂肪酸部分エステル、ソルビタン脂肪酸部分エステル、ペンタエリストール脂肪酸部分エステル等のエステル系界面活性剤等のノニオン性界面活性剤等が挙げられ、これらの1種もしくは2種以上が好適に用いられる。

【0033】又、上記重合触媒の種類としては、特に限定されるものではないが、過酸化水素、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム等の過酸化物、もしくは、これらの過酸化物と還元剤とが組合わせられたレドックス系触媒等が挙げられ、これらの1種もしくは2種以上が好適に用いられる。

【0034】第1発明～第4発明による塩化ビニル系樹脂エマルジョンには、本発明の目的を阻害しない範囲で必要に応じ、溶剤、可塑剤、増粘剤、pH調節剤、分散剤、湿潤剤、消泡剤、酸化防止剤、凍結防止剤、レベリング剤等の各種添加剤が含有されていても良い。

【0035】

【作用】第1発明～第4発明による塩化ビニル系樹脂エマルジョンは、所定の成分を所定量含有する重合性単量体混合物と所定量のヒンダードアミン系化合物とが共重合されているので、優れた造膜性、耐エフロレッセンス性、耐水性、耐候性等の諸特性を発揮する。

【0036】又、第2発明及び第3発明による塩化ビニル系樹脂エマルジョンは、重合性単量体混合物中にアルコキシシリル基を有する重合性単量体を所定量含有するので、上記諸特性のみならず、優れた密着性を発揮する。

【0037】さらに、第3発明による塩化ビニル系樹脂エマルジョンは、重合性単量体混合物及びヒンダードアミン系化合物と所定量の反応性界面活性剤とが共重合されているので、上記諸特性のみならず、優れた密着性と柔軟性を発揮する。

【0038】

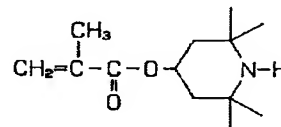
【実施例】本発明をさらに詳しく説明するため、以下に実施例をあげる。尚、実施例中の「部」は「重量部」を意味する。

10 【0039】（実施例1）

【0040】（1）塩化ビニル系樹脂エマルジョンの重合

攪拌装置、還流冷却管、滴下漏斗、温度計等を備えた反応容器内に、水120部、n-ブチルアクリレート35部、重合性単量体（I）としてのアクリル酸1部、及び、下式（9）で示されるヒンダードアミン系化合物（A）0.3部を仕込み、減圧下で反応容器内の空気を除去した後、塩化ビニル64部を仕込んだ。次いで、液温を60℃に昇温した後、過硫酸カリウム0.5部と水10部の水溶液を窒素で圧入して13時間乳化重合を行った。その後、1時間熟成を行って、固形分44重量%、pH2.5の塩化ビニル系樹脂エマルジョンを得た。

【化10】



30 式（9）

【0041】（2）評価

上記で得られた塩化ビニル系樹脂エマルジョンの各種性能を以下の方法で評価した結果は表1に示すとおりであった。尚、評価は、特に記載の無い限り、20℃-60%RHの雰囲気下で行った。

【0042】①造膜性：得られた塩化ビニル系樹脂エマルジョンをセメントモルタル板上に乾燥後の膜厚が約50μmとなるように塗布し、80℃-5分間乾燥後の塗膜状態を目視で観察し、下記評価基準で造膜性を評価した。

〔評価基準〕

- ◎……塗膜状態及び光沢良好
- ……塗膜状態及び光沢ほぼ良好
- △……塗膜状態やや不良
- ×……塗膜状態不良

【0043】②密着性：得られた塩化ビニル系樹脂エマルジョンをセメントモルタル板上に乾燥後の膜厚が約50μmとなるように塗布し、80℃-5分間乾燥して試験板を作成した。次いで、この試験板を20℃-60%の雰囲気下に24時間放置した後、JIS K-540

0「塗料一般試験方法」の基盤目テープ法に準拠し、基盤目間隔4mmでセロハン粘着テープを用いて剥離試験を行い、下記評価基準で密着性を評価した。

【評価基準】

◎……剥離なし

○……コーナー部の若干の剥離以外剥離なし

△……20%以上～50%未満剥離

×……50%以上剥離

【0044】③耐エフロッセンス性：得られた塩化ビニル系樹脂エマルジョンをセメントモルタル板上に乾燥後の膜厚が約50μmとなるように塗布し、80℃-5分間乾燥して試験板を作成した。次いで、この試験板を20℃-60%RHの雰囲気下に24時間放置した後、JIS A-6910に準拠して、透水性（ml/日）を測定し、耐エフロッセンス性を評価した。

【0045】④耐候性：得られた塩化ビニル系樹脂エマルジョンをキャストリングして乾燥後の膜厚が約1mmのシート状試験片を作成した。次いで、このシート状試験片を20℃-60%RHの雰囲気下に24時間放置した後、JIS K-7103「プラスチックの黄色度及び黄変度試験方法」に準拠して、サンシャインウエザオメーター（ブラックパネル温度63℃）で300時間照射後の黄変度（ΔYI）を測定し、耐候性を評価した。

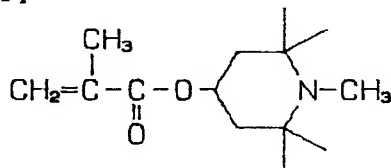
【0046】（実施例2）

【0047】重合組成を塩化ビニル75部、2-エチルヘキシルアクリレート15部、重合性単量体（I）としての2-アクリロイルオキシエチル琥珀酸10部、及び、ヒンダードアミン系化合物（A）0.3部としたこと以外は実施例1と同様にして、塩化ビニル系樹脂エマルジョンを得た。

【0048】（実施例3）

【0049】重合組成を塩化ビニル60部、2-エチルヘキシルアクリレート25部、1,6-ヘキサジオールジアクリレート5部、重合性単量体（I）としての2-ヒドロキシプロピルアクリレート10部、及び、下式（10）で示されるヒンダードアミン系化合物（B）0.5部としたこと以外は実施例1と同様にして、塩化ビニル系樹脂エマルジョンを得た。

【化11】



式（10）

【0050】（実施例4）

【0051】重合組成を塩化ビニル35部、n-ブチルアクリレート55部、トリメチロールプロパントリアクリレート3部、重合性単量体（I）としての2-アクリロイルオキシエチル琥珀酸7部、及び、ヒンダードアミン系化合物（B）0.5部としたこと以外は実施例1と同様にして、塩化ビニル系樹脂エマルジョンを得た。

【0052】（比較例1）

【0053】重合組成を塩化ビニル60部及びn-ブチルアクリレート40部とし、重合性単量体（I）及びヒンダードアミン系化合物を含有させなかったこと以外は実施例1と同様にして、塩化ビニル系樹脂エマルジョンを得た。

【0054】（比較例2）

【0055】重合組成を塩化ビニル50部及び重合性単量体（I）としての2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピルアクリレート50部とし、（メタ）アクリル酸アルキルエステル及びヒンダードアミン系化合物を含有させなかったこと以外は実施例1と同様にして、塩化ビニル系樹脂エマルジョンを得た。

【0056】（比較例3）

【0057】重合組成を塩化ビニル85部、n-ブチルアクリレート12部及び重合性単量体（I）としてのアクリル酸3部とし、ヒンダードアミン系化合物を含有させなかったこと以外は実施例1と同様にして、塩化ビニル系樹脂エマルジョンを得た。

【0058】（比較例4）

【0059】重合組成を塩化ビニル25部、n-ブチルアクリレート70部、重合性単量体（I）としての2-アクリロイルオキシエチル琥珀酸5部、及び、ヒンダードアミン系化合物（A）0.3部としたこと以外は実施例1と同様にして、塩化ビニル系樹脂エマルジョンを得た。

【0060】（比較例5）

【0061】重合組成を塩化ビニル55部、n-ブチルアクリレート35部及び酢酸ビニル10部とし、重合性単量体（I）及びヒンダードアミン系化合物を含有させなかったこと以外は実施例1と同様にして、塩化ビニル系樹脂エマルジョンを得た。

【0062】実施例2～4及び比較例1～5で得られた8種類の塩化ビニル系樹脂エマルジョンの各種性能を実施例1と同様にして評価した結果は表1に示すとおりであった。

【0063】

【表1】

	実施例					比較例				
	1	2	3	4		1	2	3	4	5
塩化ビニル	64	75	60	35		60	50	85	25	55
n-ブチルアクリレート	35			55		40		12	70	35
2-エチルヘキシルアクリレート		15	25							
1,6-ヘキサジオールアクリレート			5							
トリメチロールプロパンアクリレート				3						
アクリル酸	1							3		
2-ヒドロキシプロピルアクリレート		10		7					5	
2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピルアクリレート			10				50			
ヒンダードアミン系化合物 (A)	0.3	0.3							0.3	
ヒンダードアミン系化合物 (B)			0.5	0.5						
酢酸ビニル										10
造膜性 (目視判定)	○	○	◎	◎		○	×	△	◎	◎
密着性 (露盤目テープ法)	○	○	○	○		○	×	×	○	○
耐アルカリ性 (透過性 (ml/日))	0.3	0.1	0.2	0.3		1.7	-	-	3.8	2.3
耐水性 (黄変度 (ΔYI))	0.7	1.0	1.5	0.8		1.6	-	2.8	1.0	2.4
重合組成										
評価結果										

【0064】 (実施例5)

【0065】 重合組成を塩化ビニル64部、n-ブチルアクリレート34部、重合性単量体 (I) としてのアクリル酸1部、重合性単量体 (II) としてのビニルトリメトキシシラン1部、及び、ヒンダードアミン系化合物 (A) 0.3部としたこと以外は実施例1と同様にし
て、塩化ビニル系樹脂エマルジョンを得た。 40

【0066】 (実施例6)

【0067】 重合組成を塩化ビニル75部、2-エチルヘキシルアクリレート10部、重合性単量体 (I) としての2-アクリロイルオキシエチル琥珀酸12部、重合性単量体 (II) としてのビニルトリメトキシシラン3部、及び、ヒンダードアミン系化合物 (A) 0.3部としたこと以外は実施例1と同様にし、塩化ビニル系樹脂エマルジョンを得た。

【0068】 (実施例7)

【0069】 重合組成を塩化ビニル60部、2-エチルヘキシルアクリレート20部、1,6-ヘキサジオールアクリレート5部、重合性単量体 (I) としての2-ヒドロキシプロピルアクリレート10部、重合性単量体 (II) としてのγ-アクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン5部、及び、ヒンダードアミン系化合物 (B) 0.5部としたこと以外は実施例1と同様にし、塩化ビニル系樹脂エマルジョンを得た。

【0070】 (実施例8)

【0071】 重合組成を塩化ビニル35部、n-ブチルアクリレート52部、トリメチロールプロパンアクリレート3部、重合性単量体 (I) としての2-アクリロイルオキシエチル琥珀酸5部、重合性単量体 (II) としてのγ-アクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン5部、及び、ヒンダードアミン系化合物 (B) 0.5部としたこと以外は実施例1と同様にし、塩化ビニ

ル系樹脂エマルジョンを得た。

【0072】(実施例9)

【0073】重合組成を塩化ビニル52部、2-エチルヘキシルアクリレート30部、重合性単量体(I)としてのグリシジルメタクリレート10部、重合性単量体(II)としてのγ-アクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン8部、及び、ヒンダードアミン系化合物(B)1部としたこと以外は実施例1と同様にして、塩化ビニル系樹脂エマルジョンを得た。

【0074】(比較例6)

【0075】重合組成を塩化ビニル65部、2-エチルヘキシルアクリレート30部及び重合性単量体(II)としてのγ-アクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン5部とし、重合性単量体(I)及びヒンダードアミン系化合物を含有させなかったこと以外は実施例1と同様にして、塩化ビニル系樹脂エマルジョンを得た。

【0076】(比較例7)

【0077】重合組成を塩化ビニル85部、n-ブチルアクリレート10部、重合性単量体(I)としてのアク*

* リル酸4部及び重合性単量体(II)としてのビニルトリメトキシシラン1部とし、ヒンダードアミン系化合物を含有させなかったこと以外は実施例1と同様にして、塩化ビニル系樹脂エマルジョンを得た。

【0078】(比較例8)

【0079】重合組成を塩化ビニル22部、n-ブチルアクリレート70部、重合性単量体(I)としての2-アクリロイルオキシエチル琥珀酸5部及び重合性単量体(II)としてのビニルトリメトキシシラン3部とし、ヒンダードアミン系化合物を含有させなかったこと以外は実施例1と同様にして、塩化ビニル系樹脂エマルジョンを得た。

【0080】実施例5～9及び比較例6～8で得られた8種類の塩化ビニル系樹脂エマルジョンの各種性能を実施例1と同様にして評価した結果は表2に示すとおりであった。

【0081】

【表2】

(配合単位：重量部)

		実 施 例					比 較 例		
		5	6	7	8	9	6	7	8
重 合 組 成	塩化ビニル	64	75	60	35	52	65	85	22
	n-ブチルアクリレート	34			52			10	70
	2-エチルヘキシルアクリレート		10	20		30	30		
	1,6-ヘキサンジオールジアクリレート			5					
	トリメチロールポントリアクリレート				3				
	アクリル酸	1						4	
	2-アクリロイルオキシエチル琥珀酸		12		5				5
	2-ヒドロキシプロピルアクリレート			10					
	グリシジルメタクリレート					10			
	ビニルトリメトキシシラン	1	3					1	3
	γ-アクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン			5	5	8	5		
	ヒンダードアミン系化合物(A)	0.3	0.3						
	ヒンダードアミン系化合物(B)			0.5	0.5	1			
評 価	造膜性(目視判定)	○	○	◎	◎	◎	◎	△	◎
	密着性(基盤目テープ法)	○	○	◎	◎	◎	×	×	◎
	耐水性(透水性(ml/日))	0.3	0.1	0.2	0.3	0.2	0.3	—	3.8
結 果	耐候性(黄変度(ΔYI))	0.5	0.9	1.3	0.8	1.5	2.1	2.8	7

【0082】(実施例10)

【0083】重合組成を塩化ビニル61部、n-ブチルアクリレート30部、重合性単量体(I)としてのアクリル酸5部、重合性単量体(II)としてのビニルトリメ

トキシシラン1.5部、前記一般式(2)で示される反応性界面活性剤(a)2.5部、及び、ヒンダードアミン系化合物(A)0.3部としたこと以外は実施例1と同様にして、塩化ビニル系樹脂エマルジョンを得た。

【0084】(実施例11)

【0085】重合組成を塩化ビニル74部、2-エチルヘキシルアクリレート10部、重合性単量体(I)としての2-アクリロイルオキシエチル琥珀酸10部、重合性単量体(II)としてのビニルトリメトキシシラン3部、前記一般式(3)で示される反応性界面活性剤(b)3部、ヒンダードアミン系化合物(A)0.3部、及び、通常の界面活性剤としてのドデシル硫酸ナトリウム0.5部としたこと以外は実施例1と同様にして、塩化ビニル系樹脂エマルジョンを得た。

【0086】(実施例12)

【0087】重合組成を塩化ビニル59部、2-エチルヘキシルアクリレート20部、1,6-ヘキサジオールジアクリレート5部、重合性単量体(I)としての2-ヒドロキシプロピルアクリレート8部、重合性単量体(II)としてのγ-アクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン5部、前記一般式(4)で示される反応性界面活性剤(c)2.5部、ヒンダードアミン系化合物(B)0.5部、及び、通常の界面活性剤としてのポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル硫酸ナトリウム(商品名「エマルゲン930」、花王社製)0.5部としたこと以外は実施例1と同様にして、塩化ビニル系樹脂エマルジョンを得た。

【0088】(実施例13)

【0089】重合組成を塩化ビニル35部、n-ブチルアクリレート50部、トリメチロールプロパントリアクリレート3部、重合性単量体(I)としての2-アクリロイルオキシエチル琥珀酸5部、重合性単量体(II)としてのγ-アクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン5部、反応性界面活性剤(a)2部、及び、ヒンダードアミン系化合物(B)0.5部としたこと以外は実施例1と同様にして、塩化ビニル系樹脂エマルジョンを得た。

【0090】(実施例14)

【0091】重合組成を塩化ビニル49部、2-エチルヘキシルアクリレート30部、重合性単量体(I)としてのグリシジルメタクリレート10部、重合性単量体(II)としてのγ-アクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン8部、前記一般式(5)で示される反応性界面活性剤(d)3部、及び、ヒンダードアミン系化合物(B)0.5部としたこと以外は実施例1と同様にして、塩化ビニル系樹脂エマルジョンを得た。

【0092】(比較例9)

【0093】重合組成を塩化ビニル60部、n-ブチルアクリレート40部及びドデシル硫酸ナトリウム3部とし、重合性単量体(I)、重合性単量体(II)、反応性界面活性剤及びヒンダードアミン系化合物を含有させな

かったこと以外は実施例1と同様にして、塩化ビニル系樹脂エマルジョンを得た。

【0094】(比較例10)

【0095】重合組成を塩化ビニル57.5部、n-ブチルアクリレート40部及び反応性界面活性剤(a)2.5部とし、重合性単量体(I)、重合性単量体(II)及びヒンダードアミン系化合物を含有させなかったこと以外は実施例1と同様にして、塩化ビニル系樹脂エマルジョンを得た。

10 【0096】(比較例11)

【0097】重合組成を塩化ビニル48部、重合性単量体(I)としての2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピルアクリレート49.5部及び反応性界面活性剤(a)2.5部とし、(メタ)アクリル酸アルキルエステル、重合性単量体(II)及びヒンダードアミン系化合物を含有させなかったこと以外は実施例1と同様にして、塩化ビニル系樹脂エマルジョンを得た。

【0098】(比較例12)

【0099】重合組成を塩化ビニル64部、2-エチルヘキシルアクリレート28部、重合性単量体(I)としてのγ-アクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン5部及び反応性界面活性剤(b)3部とし、重合性単量体(I)及びヒンダードアミン系化合物を含有させなかったこと以外は実施例1と同様にして、塩化ビニル系樹脂エマルジョンを得た。

【0100】(比較例13)

【0101】重合組成を塩化ビニル21部、n-ブチルアクリレート68.5部、重合性単量体(I)としての2-アクリロイルオキシエチル琥珀酸5部、重合性単量体(II)としてのビニルトリメトキシシラン3部及び反応性界面活性剤(b)2.5部とし、ヒンダードアミン系化合物を含有させなかったこと以外は実施例1と同様にして、塩化ビニル系樹脂エマルジョンを得た。

【0102】(比較例14)

【0103】重合組成を塩化ビニル53部、2-エチルヘキシルアクリレート40部、重合性単量体(I)としてのアクリル酸1部、反応性界面活性剤(a)3部、ヒンダードアミン系化合物(A)0.3部及び酢酸ビニル3部とし、重合性単量体(II)を含有させなかったこと以外は実施例1と同様にして、塩化ビニル系樹脂エマルジョンを得た。

【0104】実施例10～14及び比較例9～14で得られた11種類の塩化ビニル系樹脂エマルジョンの各種性能を実施例1と同様にして評価した結果は表3に示すとおりであった。

【0105】

【表3】

(配合単位：重量部)

	実 施 例					比 較 例					
	10	11	12	13	14	9	10	11	12	13	14
塩化ビニル	61	74	59	35	49	60	57.5	48	64	21	53
n-ブチルアクリレート	30			50		40	40			88.5	
2-エチルヘキシルアクリレート		10	20		30				28		40
1,6-ヘキサジオール-8,9-ジアクリレート			5								
トリメチロールプロパン-1,3,5-トリアクリレート				3							
アクリル酸	5										1
2-アクリロキシプロピルメタクリレート		10		5						5	
2-ヒドロキシプロピルメタクリレート			8								
グリシジルメタクリレート					10						
2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピルメタクリレート								49.5			
ビニルトリメチルキシルシラン	1.5	3							3		
γ-ブチロキシプロピルトリメチルシラン			5	5	8				5		
反応性界面活性剤 (a)	2.5			2			2.5	2.5			3
反応性界面活性剤 (b)		3							3	2.5	
反応性界面活性剤 (c)			2.5								
反応性界面活性剤 (d)					3						
ヒンダードアミン系化合物 (A)	0.3	0.3									0.3
ヒンダードアミン系化合物 (B)			0.5	0.5	0.5						
酢酸ビニル											3
ドデシル硫酸ナトリウム		0.5				3					
ポリメチルメタクリレート			0.5								
造膜性 (目視判定)	○	○	○	◎	◎	○	○	×	◎	◎	◎
密着性 (基準目チープ法)	○	○	◎	◎	◎	×	×	×	×	○	◎
耐水性 (透過性 (ml/日))	0.2	0.1	0.05	0.2	0.1	1.7	1.5	-	0.2	3.7	1.4
耐熱性 (黄変度 (ΔYI))	0.5	1.0	1.2	0.6	1.2	1.6	2.0	-	2.3	1.5	1.1

【0106】 (実施例15)

【0107】 重合組成を塩化ビニル65部、n-ブチルアクリレート35部及びヒンダードアミン系化合物 (A) 0.3部としたこと以外は実施例1と同様にして、塩化ビニル系樹脂エマルジョンを得た。

【0108】 (実施例16)

【0109】 重合組成を塩化ビニル80部、2-エチルヘキシルアクリレート20部及びヒンダードアミン系化合物 (A) 0.3部としたこと以外は実施例1と同様にして、塩化ビニル系樹脂エマルジョンを得た。

【0110】 (実施例17)

40 【0111】 重合組成を塩化ビニル60部、2-エチルヘキシルアクリレート35部、1,6-ヘキサジオールジアクリレート5部及びヒンダードアミン系化合物 (B) 0.5部としたこと以外は実施例1と同様にして、塩化ビニル系樹脂エマルジョンを得た。

【0112】 (実施例18)

50 【0113】 重合組成を塩化ビニル32部、n-ブチルアクリレート65部、トリメチロールプロパンジアクリレート3部及びヒンダードアミン系化合物 (B) 0.5部としたこと以外は実施例1と同様にして、塩化ビニル系樹脂エマルジョンを得た。

【0114】(比較例15)

【0115】重合組成を塩化ビニル90部及びn-ブチルアクリレート10部とし、ヒンダードアミン系化合物を含有させなかったこと以外は実施例1と同様にして、塩化ビニル系樹脂エマルジョンを得た。

【0116】(比較例16)

【0117】重合組成を塩化ビニル25部、n-ブチルアクリレート75部及びヒンダードアミン系化合物 *

* (A) 0.3部としたこと以外は実施例1と同様にして、塩化ビニル系樹脂エマルジョンを得た。

【0118】実施例15～18及び比較例15～16で得られた6種類の塩化ビニル系樹脂エマルジョンの各種性能を実施例1と同様にして評価した結果は表4に示すとおりであった。

【0119】

【表4】

(配合単位：重量部)

		実 施 例				比 較 例	
		15	16	17	18	15	16
重 合 組 成	塩化ビニル	65	80	60	32	90	25
	n-ブチルアクリレート	35			65	10	75
	2-エチルヘキシルアクリレート		20	35			
	1,6-ヘキサジオールジアクリレート			5			
	トリメチロールプロパントリアクリレート				3		
	ヒンダードアミン系化合物(A)	0.3	0.3				0.3
評 価 結 果	ヒンダードアミン系化合物(B)			0.5	0.5		
	造膜性(目視判定)	○	○	◎	◎	×	◎
	密着性(基盤目テープ法)	○	○	○	○	×	△
	耐エフロレンセス性[透水性(ml/日)]	0.3	0.1	0.2	0.3	—	3.8
	耐候性[黄変度(ΔYI)]	0.7	1.0	1.5	0.8	2.8	1.0

【0120】

【発明の効果】以上述べたように、第1発明～第4発明による塩化ビニル系樹脂エマルジョンは、無機系建築用壁材等に対する高い密着性を有すると共に、優れた造膜性、耐エフロレンセス性、耐水性、耐候性等を兼備するので、主として建築用の水性塗料の原料として好適に※

※用いられる。

【0121】又、第1発明～第4発明による塩化ビニル系樹脂エマルジョンを用いて製せられた水性塗料は、主として無機系建築用壁材等の保護塗料やシーラー等として好適に用いられる。

フロントページの続き

(51)Int. Cl.⁶

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

/(C O 8 F 214/06

220:34)